

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института синтетических полимерных
материалов им. Н.С.Ениколопова
Российской академии наук
чл.-корр. РАН, д.х.н.
Пономаренко С.А.
«02» декабря 2024



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук по диссертационной работе Зиновьева Александра
Владимировича «Поверхностное модифицирование газоразделительных
мембран из поливинилтриметилсилана в низкотемпературной плазме
тлеющего разряда»

Диссертационная работа Зиновьева А. В. на тему «Поверхностное
модифицирование газоразделительных мембран из
поливинилтриметилсилана в низкотемпературной плазме тлеющего разряда»
выполнена в Институте синтетических полимерных материалов им. Н. С.
Ениколопова РАН (ИСПМ РАН) в лаборатории термостойких термопластов
(отдел полимерных конструкционных материалов).

Тема диссертации была утверждена на заседании Ученого совета ИСПМ
РАН (Протокол № 10 от 22.10.2020 г.). В диссертационной работе были
использованы результаты, полученные при финансовой поддержке FFSM-
2021-0006, FFSM-2024-0005, FFSM-2024-0002 и РФФИ (грант № 20-08-00655).

Зиновьев А. В. в 2020 году окончил «МИРЭА - Российский
технологический университет» по направлению подготовки 18.04.01
«Химическая технология», в 2024 году окончил аспирантуру в Институте
синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской

академии наук (ИСПМ РАН им. Н. С. Ениколопова) по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки». В период подготовки диссертации являлся аспирантом в ИСПМ РАН и работал в Лаборатории термостойких термопластов ИСПМ РАН (м.н.с. с 2020 г. по 2024 г.) и Лаборатория высокотехнологичных полимеров для газоразделительных мембран (м.н.с. с 2024 г. по н.в.).

Научный руководитель:

Д.х.н., проф. Кузнецов Александр Алексеевич, Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН) заведующий лаборатории термостойких термопластов (Отдел полимерных конструкционных материалов).

Диссертационная работа была заслужена на заседании Учёного совета ИСПМ РАН (протокол № 4н от 11.07.2024 г.)

На заседании присутствовало:

14 членов учёного совета (академик РАН, д.х.н. Музафаров А. М.; чл.-корр. РАН, д.х.н. Пономаренко С. А; чл.-корр. РАН, д.х.н. Озерин А. Н.; чл.-корр. РАН, д.х.н. Чвалун С. Н.; д.х.н. Агина Е. В.; д.х.н. Зезин А. А.; д.х.н. Шевченко В. Г.; к.х.н. Гетманова Е. В.; д.х.н. Калинина А. А.; д.х.н. Кузнецов А. А.; д.х.н. Евтушенко Ю. М.; к.х.н. Миленин С. А.; к.ф.-м.н. Седуш Н. Г.; к.ф.-м.н. Сосорев А. Ю.

7 сотрудников ИСПМ РАН: к.х.н. Пискарев М. С., к.х.н. Тарасенко С. А., к.х.н. Быкова И. В., к.х.н. Цегельская А. Ю., м.н.с. Талалаева Е. В., к.ф.-м.н. Яблоков М. Ю., к.т.н. Коваленко Д. А.

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

чл.-корр. РАН, д.х.н. Озерин А. Н.: Какому пункту паспорта специальности соответствует работа? У гелия, как правило, высокая проницаемость, почему значения по проницаемости для Не сравнимы с CO_2 ? Представленного материала достаточно для защиты, но нужно изменить характер изложения. Вопрос по отображению ошибок измерения и видом зависимостей. Каков физический смысл получаемых кривых по зависимости угла смачивания?

д.х.н. Агина Е. В.: Какой основной вывод по работе? Какая задача решена? Соответствие с паспортом специальности?

д.х.н. Зезин А. А.: Как связаны химические изменения (какая корреляция) с углом смачиваемости?

чл.-корр. РАН, д.х.н. Чвалун С. Н.: Меняется химический состав или морфология со временем? Меняются ли с течением времени газоразделительные свойства? Как? Какая связь между шероховатостью и селективностью? Как изменяется проницаемость при модифицировании? Какая толщина исследуемой пленки?

д.х.н. Евтушенко Ю. М.: Образуются ли в результате модифицирования какие-либо дефекты? Происходит в результате необратимый процесс?

академик РАН, д.х.н. Музафаров А. М.: Получается в результате обработки сшитый или несшитый материал? Меняется молекулярная масса или нет? Нужно обосновать выбор исходного полимера. Почему взяли поливинилтриметилсилан. Какая научная постановка задачи? Какие реакции прошли в результате обработки? Видите ли Вы какие-то полимераналогичные превращения? Нужно более детально рассмотреть химию процесса. Образуется кремнеземный слой, но достаточно и С-Н связей. Существует много литературных данных по процессам окисления, образования перекисей. Необходимо более внимательно проинтерпретировать полученные результаты.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в постановке диссертантом задач исследования, анализе литературы, проведении экспериментальных исследований по модифицированию поверхности пленок ПВТМС в плазмохимических установках различного типа, участию в экспериментах по определению химического состава образцов с использованием метода рентгенофотоэлектронной спектроскопии и определению газопроницаемости, оформлении статей по теме диссертации и представлении результатов на конференциях разного уровня.

Достоверность результатов исследований

Личный вклад автора заключается в постановке диссертантом задач исследования, анализе литературы, проведении экспериментальных исследований по модифицированию поверхности пленок ПВТМС в плазмохимических установках различного типа, участию в экспериментах по определению химического состава образцов с использованием метода рентгенофотоэлектронной спектроскопии и определению газопроницаемости, оформлении статей по теме диссертации и представлении результатов на конференциях разного уровня. Уровень достоверности полученных результатов определяется фактом их публикации в специализированных изданиях, обладающих строгими стандартами «слепого» рецензирования, проводимого как международными, так и отечественными специалистами, и апробации в виде устных и стендовых докладов на конференциях разного уровня.

Научная новизна

Научная новизна заключается в том, что впервые для плёночной мембраны ПВТМС изучены закономерности воздействия низкотемпературной плазмы, генерированной в разряде постоянного тока;

установлено глубокое изменение химического состава и физико-химических свойств поверхности, измерена толщина модифицированного слоя и установлено его градиентное химическое строение. Установлено, что образование градиентного слоя является причиной повышения селективности разделения пары кислород/азот до ~ 10 практически без потери проницаемости.

Практическая значимость работы

Практическая значимость работы заключается в том, что в работе предложен эффективный и экологически безопасный способ модифицирования полимерного пленочного материала с улучшенным сочетанием газоразделительных характеристик, без использования каких-либо химических реагентов. Дальнейшее внедрение подобной технологии может способствовать повышению эффективности мембранных установок для разделения воздуха, снижению эксплуатационных, и капитальных затрат, внедрению принципов «зеленой химии».

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует следующим направлениям исследований паспорта научной специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»:

4. Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия. Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение и стабилизация полимеров и композиционных материалов.
9. Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники.

Полнота изложения материалов диссертации

Результаты работы были представлены на 18 конференциях:

1. Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Скрылева Е.А., Гильман А.Б., Сырцова Д.А., Кузнецов А.А., Тепляков В.В. Модификация поверхности мембран поливинилтриметилсилана в низкотемпературной плазме // Материалы Восьмой всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2020».- Москва. 2020 С 293 (стенд)
2. Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Ушакова О.Б., Кузнецов А.А. Модифицирование поверхности пленок сверхвысокомолекулярного полиэтилена в низкотемпературной плазме // Материалы XXVII межд. науч. конф. «Ломоносов 2020» секция «Химия». - Москва. 2020 С. 234. (стенд)
3. Зиновьев. А. В. Модифицирование поливинилтриметилсилановой мембраны в плазме для улучшения газоразделительных свойств.// Тезисы XLVII межд. молод. науч. конф. «Гагаринские чтения – 2021».- Москва. 2021 С. 1004 (устный)
4. Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К., Гильман А.Б., Сырцова Д.А., Тепляков В.В., Кузнецов А.А. Плазмохимическая модификация газоразделительных мембран из поливинилтриметилсилана.// Сборник трудов IX Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии.- Иваново. 2021 С. 57 (устный)
5. Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. Модифицирование поверхности плёнок поливинилтриметилсилана в разряде постоянного тока.// Материалы XVII Международной научно-практической конференции «Микитаевские чтения».- Нальчик. 2021. С. 90

6. Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К., Гильман А.Б., Сырцова Д.А., Тепляков В.В., Кузнецов А.А. Плазмохимическое модифицирование пленок поливинилтриметилсилана.// Труды 15-й международной конференции «Плёнки и покрытия – 2021».- Санкт – Петербург. 2021. С 265
7. Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. (устный)Плазмохимическая модификация газоразделительных мембран из поливинилтриметилсилана.// Материалы XXVIII межд. науч. конф. «Ломоносов 2021» секция «Химия». - Москва. 2021 (стенд)
8. Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К., Гильман А.Б., Сырцова Д.А., Тепляков В.В., Кузнецов А.А. Модифицирование пленок поливинилтриметилсилана в разряде постоянного тока.// Труды 16-й международной научно-технической конференции «Вакуумная техника, материалы и технология».- Москва. 2022(устный)
9. Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. Изучение толщины и химической структуры модифицированного слоя плёнки ПВТМС после обработки в низкотемпературной плазме.// Материалы XXIX межд. науч. конф. «Ломоносов 2022» секция «Химия». - Москва. 2022(устный)
10. Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К., Гильман А.Б., Сырцова Д.А., Тепляков В.В., Кузнецов А.А. Определение толщины и химической структуры газоразделительного слоя на поверхности поливинилтриметилсилана после модифицирования в плазме.// Труды 29-й Всероссийской научно-технической конф. с междунар. участ. «Вакуумная техника и технологии – 2022». – Санкт-Петербург. 2022(устный)
11. Зиновьев А.В., Пискарев М.С. Гильман А.Б., Кузнецов А.А., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К., Сырцова Д.А., Тепляков В.В. Модифицирование поливинилтриметилсилана в низкотемпературной плазме:

химическая структура и толщина обработанного слоя.// Сборник 16-й Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург. 2022(устный)

12. Зиновьев А.В., Пискарев М.С. Гильман А.Б., Кузнецов А.А., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К., Сырцова Д.А., Тепляков В.В. Исследование влияния обработки в плазме на химическую структуру и толщину модифицированного слоя плёнок поливинилтриметилсилана.// Материалы XVIII международной научно-практической конференции "Новые полимерные композиционные материалы Микитаевские чтения". – Нальчик. 2022 (устный)

13. Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. Изучение толщины и химической структуры модифицированного слоя плёнки ПВТМС после обработки в низкотемпературной плазме.// Материалы межд. науч. конф. «Ломоносов 2023» секция «Химия». - Москва. 2023(устный)

14. Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. Влияние модифицирования в разряде 40 кГц на газоразделительные свойства поливинилтриметилсилана.// Труды 17-й международной научно-технической конференции «Вакуумная техника, материалы и технология».- Москва. 2023(устный)

15. Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К., Гильман А.Б., Сырцова Д.А., Тепляков В.В., Кузнецов А.А. Модифицирование поверхности плёнок поливинилтриметилсилана в разрядах разного типа.// Сборник тезисов Всероссийской (с международным участием) конференции "Физика низкотемпературной плазмы 2023".- Казань. 2023(устный)

16. Зиновьев А.В., Пискарев М.С. Гильман А.Б., Кузнецов А.А., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К., Сырцова Д.А., Тепляков В.В. Контактные

свойства плёнок поливинилтриметилсилана, модифицированного в разряде с частотой 40 кГц.// Материалы XIX международной научно-практической конференции "Новые полимерные композиционные материалы Микитаевские чтения". – Нальчик. 2023 (устный)

17. Зиновьев А. В., Пискарев М. С., Гильман А. Б., Кузнецов А. А. Различие в воздействии разрядов постоянного и переменного тока на поверхность плёнок поливинилтриметилсилана.// Сборник тезисов IX Бакеевской всероссийской с международным участием школы-конференции «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты». – Тула. 2023 (постер)

18. Зиновьев А.В., Пискарев М.С. Гильман А.Б., Кузнецов А.А., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К., Сырцова Д.А., Тепляков В.В. Контактные свойства плёнок поливинилтриметилсилана, модифицированных в разряде с частотой 40 кГц.// Сборник 17-й Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург. 2023(устный)

По материалам диссертационной работы опубликовано 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ

Статьи:

1. Syrtsova D. A., Piskarev M. S., **Zinoviev A. V.**, Kuznetsov A.A., Teplyakov V.V. Reagent-free modification of poly(vinyltrimethylsilane) membranes with low-temperature plasma to improve gas separation properties // Russian Chemical Bulletin, International edition. 2020. №4. V.69. P. 819-821.

2. **Zinoviev A. V.**, Piskarev M. S., Skryleva E. A., Senatulin B. R., Gatin A. K., Gilman A. B., Syrtsova D. A., Teplyakov V.V., Kuznetsov A. A. Modification of

Polyvinyltrimethylsilane in Direct-Current Discharge // High Energy Chemistry. 2021. №5. V.55. P. 407-413

3. Syrtsova D. A., Shalygin M. G., Teplyakov V. V., Palanivelu K., **Zinoviev A. V.**, Piskarev M. S., Kuznetsov A. A. Enhancement of Gas Separation Properties of Polyvinyltrimethylsilane by Low-Temperature Plasma Treatment for Carbon Dioxide Utilization in “Green Chemistry” Processes // Membranes and Membrane Technologies. – 2021. – T. 3. – C. 43-51.
4. Piskarev M., Skryleva E., Gilman A., Senatulin B., **Zinoviev A.**, Gatin A., Syrtsova D., Teplyakov V., Kuznetsov A. Depth profile analysis of the Modified Layer of Poly(vinyltrimethylsilane) Films Treated by Direct-Current Discharge // Coatings. 2021. №11. V. 11. P. 1317-1318
5. Syrtsova D., Piskarev M., **Zinoviev A.**, Kuznetsov A., Skryleva E., Gilman A., Teplyakov V. The gas permeability properties of poly(vinyltrimethylsilane) treated by low-temperature plasma // Journal of Applied Polymer Science. 2022 V.139 e52821
6. Gilman A. B., **Zinovev A. V.**, Kuznetsov A. A. Organosilicon-Based Hybrid Materials Produced Using Low Temperature Plasma // High Energy Chemistry. 2022. №6. V.56. P. 470-478
7. Syrtsova D., **Zinoviev A.**, Piskarev M., Skryleva E., Gatin A., Gilman A., Gaidar A., Kuznetsov A., Teplyakov V. Effect of Low-Temperature Plasma on the Structure of Surface Layers and Gas-Separation Properties of Poly(vinyltrimethylsilane) Membranes // Membranes and Membrane Technologies. 2023. V. 5. P. 117-127
8. **Zinoviev A. V.**, Piskarev M. S., Gilman A. B., Skryleva E. A., Senatulin B. R., Gatin A. K., Syrtsova D. A., Teplyakov V.V., Kuznetsov A. A. Modification of Polyvinyltrimethylsilane Films by a 40 kHz Glow Discharge Plasma // Inorganic Materials: Applied Research. – 2024. – T. 15. – №. 2. – C. 545-552.

По итогам заседания Учёного совета принято следующее заключение

Диссертационная работа Зиновьева А. В. «Поверхностное модифицирование газоразделительных мембран из поливинилтриметилсилана в низкотемпературной плазме тлеющего разряда» полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении учёных степеней» ВАК Минобрнауки России, утверждённого постановлением Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 и приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 года №1083, предъявляемых к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

По итогам заседания учёного совета было принято решение рекомендовать диссертационную работу Зиновьева А. В. «Поверхностное модифицирование газоразделительных мембран из поливинилтриметилсилана в низкотемпературной плазме тлеющего разряда» к защите на диссертационном совете 24.1.116.01 (Д 002.085.01) при ФГБУН ИСПМ РАН на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Учёный секретарь ИСПМ РАН,

К.Х.Н.

Гетманова Е. В.